

AR

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-182182

(43)Date of publication of application : 05.07.1994

(51)Int.Cl.

B01J 3/06

(21)Application number : 04-341941

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 22.12.1992

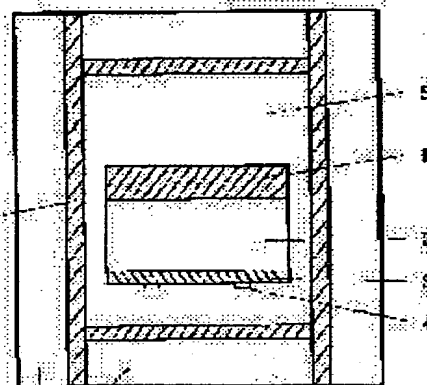
(72)Inventor : SUMIYA HITOSHI  
SATO SHUICHI

## (54) SYNTHESIS OF SINGLE CRYSTAL DIAMOND

## (57)Abstract

**PURPOSE:** To advantageously produce a colorless, transparent high-quality single-crystal diamond in the synthesis thereof employing temp. difference process by a method where Ti, etc., are added as nitrogen getter to a solvent metal, a metal plate such as made of iron is interposed between the solvent metal and seed crystal and, in this condition, the synthesis of the diamond is started.

**CONSTITUTION:** In the synthesis of a single crystal diamond employing temp. difference process, one or more metals selected as nitrogen getter from among Ti, Zr, Hf, V, Nb and Ta are added to a solvent metal 2, a metal plate 3 consisting of one or more metals selected from among Fe, Co, Ni and Mn is interposed between the solvent metal 2 and seed crystal 4 and, in this condition, the diamond synthesis is started. Since, in this way, a colorless, transparent high quality IIa type diamond almost free from inclusion can be synthesized inexpensively and stably, a synthetic diamond useable for accessory or optical part application can be produced advantageously.



BEST AVAILABLE COPY

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3282249

[Date of registration] 01.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

USPS EXPRESS MAIL  
ED 636 851 893 US  
MAR 17 2006

AR

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-182182

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

B01J 3/06

識別記号

庁内整理番号

R

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-341941

(22)出願日 平成4年(1992)12月22日

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 角谷 均

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 佐藤 周一

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

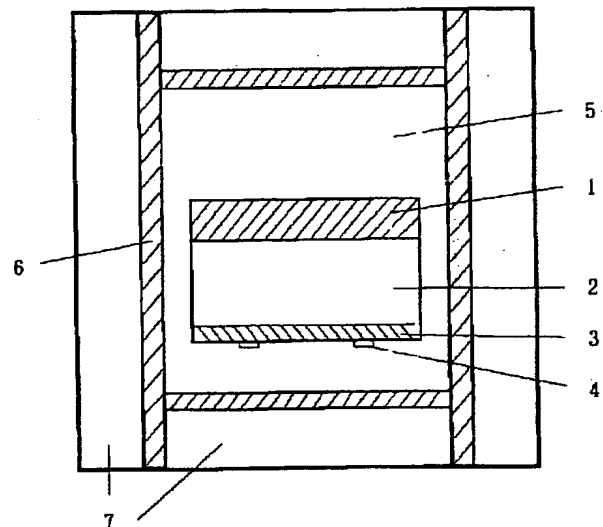
(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 ダイヤモンド単結晶の合成方法

(57)【要約】

【目的】 装飾用途や光学部品などに用いることができる無色透明で良質なダイヤモンド単結晶の新規な合成方法を提供する。

【構成】 温度差法によるダイヤモンド単結晶合成において、溶媒金属に窒素ゲッターとしてTi, Zr, Hf, V, Nb, Taから選ばれる一種もしくは二種以上の金属を添加し、かつ、前記溶媒金属と種結晶との間にFe, Co, Ni, Mnから選ばれる一種もしくは二種以上からなる金属板を配置した状態でダイヤモンドの合成を開始することを特徴とする。これにより、無色透明でインクルージョンの殆どない良質なIIa型ダイヤモンド結晶を安価に且つ安定に合成できるので、装飾用途や光学部品に供し得る合成ダイヤモンドの有利な製法である。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 温度差法によるダイヤモンド結晶合成において、溶媒金属に窒素ゲッターとしてTi, Zr, Hf, V, Nb, Taから選ばれる一種もしくは二種以上の金属を添加し、かつ、前記溶媒金属と種結晶との間にFe, Co, Ni, Mnから選ばれる一種もしくは二種以上からなる金属板を配置した状態でダイヤモンドの合成を開始することを特徴とするダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項2】 前記の溶媒金属と種結晶との間に配置される金属板の厚みは0.01mm以上、0.5mm以下であることを特徴とする請求項1記載のダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項3】 前記窒素ゲッターとして用いられるTi, Zr, Hf, V, Nb, Taから選ばれる一種もしくは二種以上の金属の含有量が、溶媒金属に対して0.2〜10重量%であることを特徴とする請求項1または2記載のダイヤモンド単結晶の合成方法。

【請求項4】 前記溶媒金属は、Fe, Co, Ni, Mn, Crの中から選ばれる一種もしくは二種以上からなり、且つ0.1〜6.0重量%の炭素を含むことを特徴とする請求項1または2または3記載のダイヤモンド単結晶の合成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は装飾用途や光学部品などに用いられる無色で透明なダイヤモンド単結晶の合成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】現在市販されている装飾用ダイヤモンドは、主に南アフリカ、ロシアより産出されるものの中から、無色透明で内部欠陥の少ないものを選別して用いられている。天然装飾用ダイヤモンドは宝石の中でも最も販売量が多い。また、ダイヤモンドを用いた光学部品として、レーザー窓やIRアンビルセルなどがあるが、いずれも天然原石の中から赤外領域に光の吸収のない透明なダイヤモンド(IIa型とよばれる)が選ばれて用いられている。しかし、透明無色な原石の産出は極めて少なく、安定供給や価格に問題がある。一方、人工合成によるダイヤモンドは通常、超高压高温下で合成する際に溶媒中の窒素が結晶格子内に取り込まれるために黄色く着色してしまうが、溶媒中に窒素ゲッターを添加することで無色透明のダイヤモンドを得ることができる。この窒素ゲッターとしては、たとえば、The Journal of Physical Chemistry, vol. 75, No. 12 (1971) p1838 に示されているように、Alがよく知られている。具体的には、米国特許第4034066号明細書には、Fe溶媒にAlを3〜5重量%添加することにより宝石級の無色透明なダイヤモンド単結晶が得られると記載されている。Al以外の窒素ゲッターを用いた例として、たとえば無機

2

材質研究所研究報告書第39号、p16〜にTiやZrを溶媒金属に添加することで結晶中の窒素が除去されたという報告がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特に無色透明の合成ダイヤモンドは合成コストが天然ダイヤモンドよりはるかに高くなるため工業生産は行われていない。この理由は、合成には高価で特殊な装置が必要である上に、Alなどを窒素ゲッターとして添加した場合、その添加量の増加に従って溶媒が結晶中に取り込まれ(以下インクルージョンと呼ぶ)て、不良結晶となることが多くなるため、良質な結晶とするためには成長速度を大幅に下げる必要があるからである。とくにTiやZrを窒素ゲッターとして用いた場合は合成中に溶媒中に生成したTiCやZrCなどの炭化物が原因でより多くのインクルージョンが結晶中に取り込まれるようになる。

【0004】本発明者らが行った実験による結果では、窒素ゲッターとしてAlを用い、溶媒金属に均一混合した場合、無色透明なダイヤモンド結晶を合成するためには、その添加量は溶媒に対し少なくとも4重量%(約12体積%)必要であるが、この場合インクルージョンの巻き込みなしに結晶成長させるためには成長速度を1mg/hr以下にする必要があった。この成長速度では、たとえば1カラット(200mg)の結晶を合成するには200時間以上の合成時間を要し、製造コストは膨大なものとなる。また、Ti、Zrなど、Alより窒素との反応性の高い物質を窒素ゲッターとして溶媒に均一添加した場合、添加量は1重量%でも無色透明な結晶となる。しかし、これらは炭化物を形成しやすく、成長速度を大幅に低下させたとしてもTiCやZrCなどの炭化物の影響で、良質な結晶は殆ど得られない。本発明はかかる問題点を解決し、無色透明でインクルージョンのほとんどない結晶を、安価にしかも安定して合成できる方法を提供し、人工合成ダイヤモンドの装飾用途又は光学部品用途への使用を可能とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、TiやZrを窒素ゲッターとして溶媒に添加して成長させたダイヤモンド結晶を観察したところ、インクルージョンのほとんどは種結晶を起点として連続して結晶中に取り込まれていることがわかった。さらに、詳細に調べると成長初期に種結晶面上に生成したTiCやZrCなどの炭化物がインクルージョンの起点となっていることがわかった。溶媒中に添加したTiやZrが種結晶のダイヤモンドと直接接したところがあり、その部分で合成開始とともにTiやZrとダイヤモンドが反応した結果、種面上にTiCやZrCが生成したものと思われる。そこで本発明者らは、溶媒と種結晶が直接接触しないように、溶媒と種結晶の間にあらかじめFe, Co, Niなど、ダイヤモンド合成の溶媒となりうるものでかつ容易には

炭化物をつくらない金属板を配置したところ、種面上にほとんどTiCやZrCなどの炭化物が生成しないことを見いだした。また、同時に成長初期の成長が安定なものとなることもわかった。その結果、炭化物を起点としたインクルージョンの混入や、初期の不安定成長によるインクルージョンの巻き込みを防ぐことができ、そのため、従来の2倍以上の早い成長速度でも、良質なIIa結晶が得られることを確認した。

【0006】本発明は温度差法によるダイヤモンド結晶合成において、溶媒金属に、窒素ゲッターとしてTi、Zr、Hf、V、Nb、Taから選ばれる一種もしくは二種以上の金属を添加し、さらに前記溶媒金属と種結晶との間にFe、Co、Ni、Mnから選ばれる一種もしくは二種以上からなる金属板を配置した状態でダイヤモンドの合成を開始することを特徴とするものである。本発明において溶媒金属と種結晶との間に配置される金属板の厚みは0.01mm以上、0.5mm以下であることが好ましい。また、窒素ゲッターとして用いられるTi、Zr、Hf、V、Nb、Taから選ばれる一種もしくは二種以上の金属の含有量は、溶媒金属に対して0.2~10重量%であることが好ましい。窒素ゲッターとしてのこれら金属は、他の金属、例えば、Al、Cu、Si、Sn等との合金の形で添加することもできる。また、溶媒金属は、Fe、Co、Ni、Mn、Crの中から選ばれる一種もしくは二種以上からなり、且つ0.1~6.0重量%の炭素を含むことが好ましい。

【0007】図1は本発明の一具体例であってダイヤモンド結晶合成用の試料室構成を示す概略断面図である。溶媒金属2には窒素ゲッターとしてTi、Zr、Hf、V、Nb、Taが添加され、この溶媒金属と種結晶4の間にFe、Co、Ni、Mnから選ばれる金属板3が配置される。この金属板3はFe-CoやFe-Niなどの合金でもよい。1は炭素源、5は絶縁体、6は黒鉛ヒーター、7は圧力媒体である。この金属板3の厚みは0.01mm未満では効果は不十分で、0.5mmをこえると種結晶が溶けてなくなることが多くなる。また溶媒2に窒素ゲッターとして添加するTi、Zr、Hf、V、Nb、Taの添加量としては、0.2重量%未満では窒素は十分に除去されず、合成されたダイヤモンドは黄色みを帯びた結晶となる。一方、10重量%をこえると多結晶化や自然核発生が多くなり、良質なダイヤモンド結晶が得られなくなる。

【0008】ここで、2の溶媒金属はFe、Co、Ni、Mn、Crの中から選ばれる一種もしくは二種以上からなる金属であり、種結晶溶解防止のため0.1~6.0重量%の炭素をあらかじめ添加しておく。炭素添加量が0.1重量%未満もしくは炭素を含まない溶媒金属を用いた場合、種結晶上にPtなどの種結晶溶解防止材を配置する必要があるが、このような種結晶溶解防止材を配置することは、多結晶化やインクルージョンの巻

き込みの原因となり好ましくない。また、炭素添加量が6重量%をこえると、自然核発生がおこりやすくなり、種結晶以外の部所より結晶成長するため結晶同士が干渉し、良質な結晶が得られなくなる。

#### 【0009】

【作用】本発明ではTi、Zr、Hf、V、Nb、Taなど、窒素との反応性の高い元素を窒素ゲッターとするため、少量の添加でほとんど窒素を含まない無色透明なIIa型のダイヤモンド結晶が得られ、また、溶媒と種結晶の間に、炭化物生成防止あるいは初期成長安定化のためにFe、Co、Ni、Mnの金属板もしくは合金板をあらかじめ配置した状態で合成を開始する構成になっているため、インクルージョンの混入を大幅に抑えることができる。その結果、従来よりかなり速い成長速度でも良質なIIa型のダイヤモンド結晶が得られるようになる。また、本発明に用いる種結晶、炭素源等はこの種の技術分野で公知のものをを用いることができる。また、温度差法による合成の条件等は適宜選択することができる。

#### 【0010】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

溶媒の原料として粒径50~100ミクロンの高純度Fe粉末、Co粉末、グラファイト粉末を用い、Fe:Co:C=60:40:4.5(重量比)となるように配合した。これに、さらに窒素ゲッターとして平均粒径50ミクロンのTi粉末を1.5重量%添加し、十分に混合した。この混合粉末を型押し成形し、脱ガス、焼成したもの(直径20mm、厚み10mm)を溶媒とした。図1に示す試料室構成で炭素源1にはダイヤモンドの粉末、種結晶4には直径500ミクロンのダイヤモンド結晶3個を用いた。種結晶4と溶媒2の間に配置する金属板3としては厚み0.1mmのCo板を用いた。そして、炭素源1と種結晶4部に約30℃の温度差がつくように加熱ヒーター6内にセットした。これを超高压発生装置を用いて、圧力5.5GPa、温度1300℃で70時間保持し、ダイヤモンドの合成を行った。その結果0.7~0.9カラットの無色透明な、インクルージョンのほとんどない良質なIIa型のダイヤモンド結晶が得られた。ESRにより、結晶中の窒素濃度を測定するといずれも0.1ppm以下であった。磁気天秤によりインクルージョン量を測定するといずれも0.3重量%以下であった。

#### 【0011】実施例2

種結晶4と溶媒2の間に配置する金属板3に厚み0.1mmのNi板を用いた他は実施例1と同様にしてダイヤモンドの合成を行った。その結果、実施例1とほとんど同じ良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 実施例3

5

種結晶4と溶媒2の間に配置する金属板3に厚み0.1 mmの73Fe-27Co合金板を用いた他は実施例1と同様にしてダイヤモンドの合成を行った。その結果、実施例1とほとんど同じ良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 実施例4

種結晶4と溶媒2の間に配置する金属板3に厚み0.1 mmの50Fe-50Ni合金板を用いた他は実施例1と同様にしてダイヤモンドの合成を行った。その結果、実施例1とほとんど同じ良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 【0012】実施例5

種結晶4と溶媒2の間に配置する金属板3に厚み0.05 mmの95Co-50Fe合金板を用いた他は実施例1と同様にしてダイヤモンドの合成を行った。その結果、実施例1とほとんど同じ良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 実施例6

種結晶4と溶媒2の間に配置する金属板3に厚み0.35 mmのCo板を用いた他は実施例1と同様にしてダイヤモンドの合成を行った。その結果、実施例1とほとんど同じ良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 実施例7

溶媒2に添加する窒素ゲッターに粒径44ミクロン以下(平均10ミクロン)のZr粉末を溶媒に対し3重量%添加した他は実施例1と同様にしてダイヤモンドの合成を行った。その結果、実施例1とほとんど同じ良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 【0013】実施例8

溶媒2に添加する窒素ゲッターに粒径44ミクロン以下(平均10ミクロン)のAlTi合金粉末を溶媒に対し3重量%添加した他は実施例1と同様にしてダイヤモンドの合成を行った。その結果、実施例1とほとんど同じ良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 実施例9

溶媒2に添加する窒素ゲッターとしてAlTi合金粉末の代わりに、CuTi、SnTi又はSi5Ti6合金粉末を用いた他は実施例8と同様にしてダイヤモンドの合成を行った。その結果、いずれの場合も、実施例1とほとんど同じ良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 実施例10

溶媒の原料として粒径50~100ミクロンの高純度Fe粉末、Ni粉末、Co粉末、グラファイト粉末を用い、

Fe:Ni:Co:C=60:30:10:4.2(重量比)

となるように配合した他は実施例1と同様にしてダイヤモンドの合成を行った。その結果、実施例1とほとんど同じ良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

6

#### 【0014】実施例11

溶媒の原料として粒径50~100ミクロンの高純度Fe粉末、Ni粉末、Mn粉末、グラファイト粉末を用い、

Fe:Ni:Mn:C=60:30:10:4(重量比)

となるように配合した他は実施例1と同様にしてダイヤモンドの合成を行った。その結果、実施例1とほとんど同じ良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 実施例12

溶媒の原料として粒径50~100ミクロンの高純度Fe粉末、Ni粉末、グラファイト粉末を用い、

Fe:Ni:C=70:30:3.5(重量比)

となるように配合した他は実施例1と同様にしてダイヤモンドの合成を行った。その結果、実施例1とほとんど同じ良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 実施例13

溶媒の原料として粒径50~100ミクロンの高純度Co粉末、グラファイト粉末を用い、

Co:C=100:4.7(重量比)

となるように配合した他は実施例1と同様にしてダイヤモンドの合成を行った。その結果、実施例1とほとんど同じ良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 【0015】実施例14

溶媒の原料として粒径50~100ミクロンの高純度Ni粉末、グラファイト粉末を用い、

Ni:C=100:4.2(重量比)

となるように配合した他は実施例1と同様にしてダイヤモンドの合成を行った。その結果、実施例1とほとんど同じ良質なIIa型ダイヤモンド結晶が得られた。

#### 【0016】比較例1

溶媒と種結晶の間に金属板を配置せずに、他は実施例1と同様にダイヤモンドの合成を試みた。窒素含有量の少ない(約0.1ppm)の結晶が得られたが、インクルージョンの巻き込み量は約1.5重量%と多く、良質な結晶は得られなかった。

#### 実施例15

溶媒と種結晶の間に配置するCo板の厚みを1mmとした他は実施例1と同様にダイヤモンドの合成を試みた。

種結晶はすべて溶解消滅して、ダイヤモンドは得られなかった。

#### 実施例16

窒素ゲッターとして溶媒に添加するTiの量を15重量%とした他は実施例1と同様にダイヤモンドの合成を試みた。種結晶から成長した結晶は多結晶化しており、良質な単結晶は得られなかった。また、自然核発生も多数みられた。

#### 【0017】実施例17

溶媒の原料として粒径50~100ミクロンの高純度Fe粉末、Ni粉末、Co粉末を用い、

7

Fe: Ni: Co = 60: 30: 10 (重量比)  
 となるように配合し、グラファイトを添加しなかった他は実施例1と同様にしてダイヤモンドの合成を行った。その結果、種結晶は溶媒中に溶解して消失してしまい、ダイヤモンドの成長は認められなかった。

#### 実施例18

溶媒の原料として粒径50～100ミクロンの高純度Fe粉末、Ni粉末、Co粉末、グラファイト粉末を用い、

Fe: Ni: Co: C = 60: 30: 10: 7 (重量比) 10

となるように配合した他は実施例1と同様にしてダイヤモンドの合成を行った。その結果、種結晶以外の所よりダイヤモンドが多数自然核発生し、このため結晶同士が干渉し、良質なダイヤモンド結晶はほとんど得られなかった。

【0018】

8

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、無色透明でインクルージョンのほとんどないダイヤモンド結晶を、安価に安定して合成できる。本方法によって合成ダイヤモンドを装飾用途、光学部品などに利用することが可能なものとなる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の一具体例であって、結晶合成用の試料室構成を示す概略断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1: 炭素源
- 2: 溶媒金属 (窒素ゲッターを含む)
- 3: 金属板
- 4: 種結晶
- 5: 絶縁体
- 6: 黒鉛ヒーター
- 7: 圧力媒体

【図1】

